

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭53—24364

⑤Int. Cl.² 識別記号 ③日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)3月7日
C 08 J 9/04 1 0 8 25(5) H 502.241 7311—37
B 29 D 27/00 1 0 6 25(5) H 522 2114—37
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ポリエステル押出発泡品の製造法

⑦発明者 森義男

相模原市中央6—8—11

①特 願 昭51—98588

①出 願 人 帝人株式会社

②出 願 昭51(1976)8月20日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑦発明者 福本照久

④代理人 弁理士 前田純博

相模原市清新6—16—25

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル押出発泡品の製造法

2. 特許請求の範囲

芳香族ポリエステルを溶解し押出発泡成形するに際し、該ポリエステルに対して(A)0.05～5重量%のジボタン化合物と(B)0.05～5重量%の周期律表第ⅠA族金属、第ⅡA族金属及びそれらの化合物より成る群から選ばれた1種以上の物質とを混合し、更に(C)0.05～40重量%の「常圧での沸点が200℃以下の物質」を圧入して、押出発泡させることを特徴とするポリエステル押出発泡品の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル押出発泡品の製造法に関する。更に詳しくはポリエステルを均一微細に発泡せしめることができ、高い発泡倍率のポリエステル押出発泡品を製造できる方法を提供しようとするものである。

従来、芳香族ポリエステル、特にポリエチレンテラフタレートは、機械的特性、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性等が優れているために、繊維、フィルム、射出成形品等に用いられている。しかし、芳香族ポリエステルは溶解粘度が低く押出発泡法により成形品を製造しようとするとき気泡の大きさや分布が均一になりにくく、時にはガスが溶解樹脂から分離し脱けてしまい、良好な発泡成形品を得ることは困難であつた。

このような欠点を改善するために、ポリエステルの固相重合、或は重合促進剤の添加等により高重合度ポリエステルを製造したり、分岐剤を共重合したポリエステルの製造することにより溶解粘度の増加したポリエステルの原料にすることが提案されているが、均一微細な発泡品を得るに充分な溶解粘度にまで高めることは困難であり、しかも、鉛の用途にも用いられるポリマーとは全く異なる溶解粘度を有するものを特別に製造しなければならず工価が煩雑でコスト高になるという欠点がある。

本発明者は、このような欠点のないポリエステル押出発泡品の製造法について鋭意研究の結果、芳香族ポリエステルの溶融成形の際に、該ポリエステルに対し特定割合のジエポキシ化合物並びに「周期律表第Ⅰ族金属、第Ⅱ族金属及びそれらの化合物より成る群から選ばれた1種以上の物質」とを添加混合するならば、発泡成形の際に均一微細な気泡が分布した成形品を得られるような高い溶融粘度を有するものにできることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、芳香族ポリエステルの溶融し押出発泡成形するに關し、該ポリエステルに対して(Ⅰ)0.5～5重量%のジエポキシ化合物と(Ⅱ)0.5～3重量%の周期律表第Ⅰ族金属、第Ⅱ族金属及びそれらの化合物より成る群から選ばれた1種以上の物質とを混合し、更に(Ⅲ)0.5～40重量%の「常圧での沸点が300℃以下の物質」を圧入して、押出発泡させることを特徴とするポリエステル押出発泡品の製造法である。

し15モル%以下)、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸等を少割合(ジカルボン酸成分の15モル%以下)で共重合させてもよく、また僅少割合で、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、ピロメリット酸等の如き多官能性化合物や安息香酸等の如き単官能性化合物を共重合させてもよい。

本発明で用いる芳香族ポリエステルの極限粘度は特に高くする必要はない。好ましい極限粘度(0-クロロフェノールを溶媒として35℃で測定した値)は0.4以上、特に好ましい値は0.5以上である。一方、溶融成形の容易さという点で、極限粘度を2.0以下にするのが好ましい。

本発明で特に好ましく用いられる芳香族ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、或は繰返し構造単位の数の50%より多くがエチレンテレフタレートまたはエチレ

本発明で用いる芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸を主たる(ジカルボン酸成分の55モル%以上を占める)ジカルボン酸成分とするポリエステルである。該芳香族ジカルボン酸の代表的なものとして、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が例示される。また前記ポリエステルに好ましく用いられるジオール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンテングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメチロール、トリシクロデカンジメチロール、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、4,4'-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン、ジエチレングリコール等が例示される。前記ポリエステルには、p-オキシ安息香酸の如きオキシ酸(ジカルボン酸成分に對

シ-2,6-ナフタレンジカルボキシレートより成り、残りが他の成分であるような、変性ポリエチレンテレフタレート若しくは変性ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートがあげられる。これらの変性ポリマーは他の成分が繰返し構造単位の数の30%以下であるものがより好ましく用いられる。

本発明でA成分として用いられるジエポキシ化合物は、1分子内にエポキシ基を2個有する化合物であれば任意のもの適用いることができその代表的なものとして2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルフタレート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、2,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサジメチル、2,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサジカルボキシレート、2,4-エポキシシクロヘキサジメチル、2,4-エポキシシクロヘキサジカルボキシレート、ビニルシクロヘキサジエポキシド等が例示され

る。これらは1種のみを用いても2種以上併用してもよい。

ジエポキシ化合物の添加割合は、前記芳香族ポリエステルに対し0.05〜5重量多にする。ジエポキシ化合物が0.05重量多よりも少ないと成形品に均一微細な発泡を形成させるのが困難となるので好ましくない。またジエポキシ化合物が5重量多よりも多いとゲル化が激しく起り発泡圧を抑えて発泡体を得るのが難しくなったり、発泡成形品が得られた場合も機械的強度の低いものになるので好ましくない。ジエポキシ化合物の好ましい添加割合は、前記ポリエステルに対し0.1〜4重量多（特に好ましくは0.5〜3重量多）である。

本発明でB成分として用いられる物質は、周期律表第Ⅰ族金属、第Ⅱ族金属及びこれらの金属の化合物より成る群から選ばれる。該物質は1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。好ましく用いられる金属として、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、

カルシウム、ストロンチウム等が例示される。また好ましく用いられる金属化合物として、これらの金属の有機酸塩、無機酸塩、アルコール、フェノラート、ハロゲン化物、水素化物、酸化物等が例示される。更にこのような化合物の具体例としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、カプリル酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、テレフタル酸カリウム、炭酸カルシウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムエトキシド、~~ナトリウムブトキシド~~、カリウムフ//ネオ除エノキシド、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム等が例示される。

B成分の添加割合は、前記芳香族ポリエステルに対し0.05〜3重量多にする。B成分が0.05重量多よりも少ないと、成形品に均一微細

な発泡を形成させることが困難となるので好ましくなく、またB成分が3重量多よりも多いと得られた成形品の機械的性質が低下したり着色したりするので好ましくない。B成分の好ましい添加割合は、前記ポリエステルに対し0.05〜2重量多（特に好ましくは0.05〜1.5重量多）である。

本発明でC成分（発泡剤）として用いる物質は、「常圧での沸点が200℃以下の物質」である。該物質は芳香族ポリエステルの熔融成形中に、該ポリエステルの品質が変化するような悪影響を与えないもの（即ち、芳香族ポリエステルに対し不活性なもの）の中から選ぶべきであることは言うまでもない。C成分は常圧での沸点が150℃以下のものが好ましい。好ましく用いられる物質として、炭酸ガス、窒素、ヘリウム、キセノン、ネオン等の不活性ガス、常圧における沸点が200℃以下の次のような有機化合物、即ち、①飽和脂肪族炭化水素、②飽和脂環族炭化水素、③芳香族炭化水素、④ヘロ

ゲン化飽和炭化水素、⑤エーテル、⑥ケトン等特に好ましく用いられる有機化合物として、炭素数8以下の炭化水素（例えばメタン、エタン、プロパン、ヘキサンの如き脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、エチルシクロペンタン等の如き脂環族飽和炭化水素、ベンゼン、キシレン等の如き芳香族炭化水素）、炭素数8以下の塩素化飽和炭化水素（例えば塩化メタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エタン、ジクロルエタン、ジクロルエチレン等）、炭素数2以下の非炭化飽和炭化水素（例えば四弗化炭素、弗化エタン、四弗化エタン等）、炭素数2以下の塩素化弗化炭化水素（例えばクロルジフルオルメタン、ジクロルフルオルメタン、クロルトリフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン、トリクロルフルオルメタン、ジクロルテトラフルオルエタン、トリクロルトリフルエタン、テトラクロルジフルオルエタン等）、フルオルベンゼン、クロルベンゼン、炭素数8以下のエーテル（好ましくはジエーテル、例えばメタラ

ール、アセチール、1,4-ジオキサソール）、炭素数4以下のケトン（例えばアセトン、エチルメチルケトン、アセチルアセトン等）等が例示される。発泡剤は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

C成分の添加割合は、前記芳香族ポリエステルに対し0.05～4.0重量部にする。発泡剤が0.05重量部より少いと、殆んど発泡を生じないので実用性のある発泡成形品が得られないし4.0重量部よりも多いと、溶解樹脂中に発泡剤が入りきらず、ガスが吹き出てしまつて所定の形状の発泡体を得難くなるので好ましくない。C成分の、より好ましい添加割合は、1～3.0重量部である。

A成分、B成分及びC成分のポリエステルへの添加は、A成分及びB成分が添加された後の押出装置内にある溶解ポリエステルにC成分を添加するという順序で行なう。A成分及びB成分を添加するに際しては、

1) 芳香族ポリエステルとA成分及びB成分と

を低溫（例えば150℃以下）で混合（例えば両成分をポリマー・ペレット表面にまぶす等）したのち、押出機のホッパーに投入し、溶解する。

2) A成分またはB成分のいずれか一方を溶解ポリマーに混合して得たポリマー・ペレット表面に他方の成分を付着させて、押出機のホッパーに投入し、溶解する。

3) A成分及びB成分を溶解ポリマーに混合して得たポリマー・ペレットを、押出機のホッパーに投入する。

4) 芳香族ポリエステル、A成分及びB成分をそれぞれ別々の供給口から押出機の溶解ゾーンに供給する。

等の手順を採ることができる。芳香族ポリエステルを押出機中で溶解する温度は、芳香族ポリエステルの融点よりも高いが330℃以下に保つのがよく、該ポリエステルの融点が300℃未満の場合は、300℃以上330℃以下に保つのが好ましい。

本発明方法では、押出機内で溶解状態にありしかもA成分とB成分とを既に添加混合された芳香族ポリエステルにC成分を圧入して発泡成形する。C成分の圧入には、次のような方法を採用することができる。

- 押出機のシリンダー中部に設けられたベント部から圧入する。
- ベント部とダイス部の計2ヶ所で圧入する。
- ダイス部で2ヶ所に分けて圧入する。
- ベント部と、ダイス部の2ヶ所との計3ヶ所で圧入する。

本発明方法によれば、溶解粘度が低くて従来押出発泡成形に適しなかつた芳香族ポリエステルを用いても、容易に押出発泡成形することができ、発泡倍率4.0倍という高倍率の発泡品を製造することもできる。しかも得られた発泡成形品は微細な気泡が均一に分布しており、外観も美しく、他の汎用樹脂発泡体とくらべ機械的強度、耐熱性、耐薬品性に秀れており、特に耐熱性に関しては150℃の雰囲気下に充分耐え

得る程である。

以下、実施例により本発明を詳述する。

実施例1

低融粘度0.70のポリエチレンテレフタレート・ペレットを140℃で8時間熱風乾燥したものの99重量部にビスフェノールAジグリシジルエーテル1重量部を付着させ、スクリーンの直径0.8mm、スクリーンのL/Dが2.8のエクストルーダーを用いて溶解混練し、ペレット化した。押出条件は、シリンダー温度を第一ゾーン270℃、第二ゾーン330℃、第三ゾーン275℃、第四ゾーン270℃とし、ダイスの温度を265℃にし、吐出圧力10 kg/cm²、スクリー一回転数30 r.p.m.とした。

このようにして得られたペレットを150℃で4時間熱風乾燥し、その表面にメチアクリン酸カルシウム0.3重量部をまぶし、スクリー直径3.0mm、スクリーンのL/Dが2.8のエクストルーダーを用いて発泡成形した。ベント部から

は酸素ガスを5重量部を圧力40 kg/cm^2 で圧入し、ダイ部からは塩化メチレン7重量部を圧力30 kg/cm^2 で圧入し、シリンダー温度を第一ゾーン290℃、第二ゾーン290℃、第三ゾーン280℃、第四ゾーン280℃、ダイ部の温度を270℃とし、吐出圧力20 kg/cm^2 、スクリーン回転数15 r.p.m.として押出した。

得られた成形品は発泡倍率1.8倍で、外観が美しく、微細な気泡が均一に分布するものであった。

実施例2

低限粘度0.65のポリエチレンテレフタレート・ペレットを150℃で4時間熱風乾燥したもの8.7重量部にビスフェノールAジグリシジルエーテル0.8重量部、及び炭酸ナトリウム0.2重量部を付着させたものを、スクリーン直径30mmのエクストルーダーのホッパーから供給して熔融し、ダイ部から四塩化炭素10重量部を圧力40 kg/cm^2 で圧入し、押出発泡成形し

た。第三ゾーン280℃、第四ゾーン275℃、ダイ部の温度を270℃にし、吐出圧力10 kg/cm^2 、スクリーン回転数30 r.p.m.とした。

このようにして得られたペレット8.8重量部に炭酸ナトリウム0.2重量部を付着させ、140℃で5時間乾燥したものを、スクリーン直径30mm、スクリーンのL/Dが3.2のエクストルーダーのホッパーから供給して熔融し、ダイ部の2ヶ所（1ヶ所はスクリーンの先端部、他の1ヶ所はブレード部のノズル寄りの所）から、二酸化炭素をそれぞれ8重量部づつ圧入し（スクリーン先端部への圧入圧力50 kg/cm^2 、ブレード部のノズル寄りの所への圧入圧力45 kg/cm^2 ）、押出発泡成形した。

発泡成形に際し、スクリーンのL/Dは3.2、シリンダー温度は第一ゾーン285℃、第二ゾーン285℃、第三ゾーン280℃、第四ゾーン275℃、ダイ部の温度は265℃、吐出圧力は25 kg/cm^2 、スクリーン回転数15 r.p.m.とした。

た。

押出装置のスクリーンのL/Dは3.2、シリンダー温度は第一ゾーン285℃、第二ゾーン285℃、第三ゾーン280℃、第四ゾーン275℃、ダイ部の温度は265℃、吐出圧力は25 kg/cm^2 、スクリーン回転数は15 r.p.m.とした。

得られた成形品は発泡倍率2.0倍で、外観が美しく、微細な気泡が均一に分布するものであった。

実施例3

低限粘度0.65のポリエチレンテレフタレート・ペレットを150℃で4時間熱風乾燥したもの10.0重量部にビスフェノールAジグリシジルエーテル1重量部及びステアリン酸カルシウム0.1重量部を付着させ、スクリーンの直径30mm、スクリーンのL/Dが2.8のエクストルーダーを用いて熔融品を押し、ペレット化した。押出条件は、シリンダー温度を第二ゾーン285

とした。

得られた成形品は発泡倍率2.5倍で、微細な気泡が均一に分布するものであった。

比較例1

低限粘度0.65のポリエチレンテレフタレート・ペレットを150℃で4時間熱風乾燥したものを、スクリーン直径30mm、スクリーンのL/Dが3.2のエクストルーダーのホッパーから供給して熔融し、ダイ部から四塩化炭素をポリエチレンテレフタレート10.0重量部当り2重量部以上の割合で圧力5 kg/cm^2 で圧入し、吐出圧力2 kg/cm^2 、スクリーン回転数15 r.p.m.として押出したが、気泡が均一に分布した発泡成形物は得られなかった。

なお、これらの具体例において、シリンダー先端部からダイ部へ送入されるところにおけるポリマーの熔融粘度を測定したところ、次の通りであった。

明昭53-24364(6)

手続補正

特許庁長官殿

昭和51年9月29日

1. 事件の表示

特願昭 51 - 98588 号

2. 発明の名称

ポリエスチル押出造粒品の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大屋 晋三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
市人株式会社 荏内
(7726) 弁理士 前田 純博
連絡先 (03) 4481 高山 勇



5. 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

	熔融粘度 (ポイズ)
実施例 1	50000
実施例 2	36500
実施例 3	29000
比較例 1	2500

特許出願人 市人株式会社
代理人 弁理士 前田 純博

(1) 明細書6頁下から5行目に「シクロヘキシルメタル、54-」とあるを、「シクロヘキシルメタル-54-」に訂正する。

(2) 同6頁下から5行目に「シクロヘキシルメタル、54-」とあるを、「シクロヘキシルメタル-54-」に訂正する。

以上

手続補正書

昭和52年11月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 51 - 98588 号

2. 発明の名称

ポリエスチル押出造粒品の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 市人株式会社
代表者 大屋 晋三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
市人株式会社 荏内
(7726) 弁理士 前田 純博
連絡先 (03) 4481 高山 勇

5. 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容



(1) 明細 第19頁下から8行目の次に下記の
文を加入する。

するもので った。」

以 上

「実施例4

無酸素度0.45のポリエチレンテフタ
レート・ペレット100部を150℃で8
時間熱風乾燥した後、該ペレットにエチレ
ンジグリコールジグリシルエーテル0.8部
及びステアリン酸カルシウム0.4部を均一
に付着させた。

得られたペレット状樹脂組成物をシリンダ
ー直径30mm、スタリューのL/Dが32の
押出機のホッパーから供給し、発泡成形した。
ダイ部から四酸化炭素1.6部を圧力45MPa
/cm²で圧入した。押出条件は、シリンダー
温度を第一ゾーン275℃、第二ゾーン
285℃、第三ゾーン280℃、第四ゾー
ン270℃、ダイ部の温度を265℃とし、
吐出圧力2.5MPa、スタリュー回転数18
rpmとした。得られた成形品は発泡倍率2.5
倍で外観が美しく、微細な気泡が均一に分